

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-136943

(43)公開日 平成9年(1997)5月27日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/30	N H R		C 0 8 G 59/30	N H R
B 3 2 B 27/38			B 3 2 B 27/38	
C 0 8 G 59/06	N H J		C 0 8 G 59/06	N H J
59/50	N J A		59/50	N J A
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁)				
(21)出願番号	特願平7-294141		(71)出願人	000002886
(22)出願日	平成7年(1995)11月13日			大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
			(72)発明者	吉沢 正和 千葉県市原市村上1799-1ハイツベルグリー ン 101号
			(72)発明者	北沢 清一 千葉県市原市西広474-2
			(72)発明者	鈴木 義英 千葉県市原市辰3台東4-4
			(72)発明者	森永 邦裕 千葉県市原市辰3台東4-4
			(74)代理人	弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 積層板用エポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 硬化物の耐熱性、基材並びに銅箔との密着性、及び、基材への含浸性に優れ、その結果、積層板の耐湿耐熱性に優れる積層板用エポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 エポキシ樹脂成分としてビスフェノール型エポキシ樹脂若しくは変性樹脂(A)を用い、かつ、その数平均分子量(M_n)が500~1500で、且つ、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が2.5~4.5に調整する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量 (M_n) が500~1500で、且つ、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が2.5~4.5であるビスフェノール型エポキシ樹脂若しくはその変性樹脂(A)と、硬化剤(B)とを必須成分として用いることを特徴とする積層板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 ビスフェノール型エポキシ樹脂若しくはその変性樹脂(A)のエポキシ当量が300~1000である請求項1記載の積層板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 ビスフェノール型エポキシ樹脂若しくはその変性樹脂(A)が、ビスフェノール型エポキシ樹脂等の多官能エポキシ樹脂を一部ブレンドして基材への密着性と耐熱性とのバランスをとる技術が知られている。

【請求項4】 ビスフェノール型エポキシ樹脂が、ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂である請求項3記載の積層板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 ビスフェノール型エポキシ樹脂と多価フェノールと多価エポキシ樹脂との反応生成物において、ビスフェノール型エポキシ樹脂、多価フェノール及び多価エポキシ樹脂の少なくとも1つがハロゲン化されたものである請求項3記載の積層板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 ビスフェノール型エポキシ樹脂若しくはその変性樹脂(A)が、ハロゲン含有率10~30重量%の割合でハロゲン化されたものである請求項4又は5記載の積層板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 ビスフェノール型エポキシ樹脂若しくはその変性樹脂(A)中に、ビスフェノールのジグリシジルエーテルが、組成物中の全エポキシ樹脂成分に対して20~40%含まれている請求項1~6の何れか1つに記載の積層板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項8】 更に、その他のエポキシ樹脂(C)を併用する請求項1~7の何れか1つに記載の積層板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項9】 硬化剤(B)が、アミン系硬化剤である請求項1~8記載の積層板用エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エポキシ樹脂組成物に關し、更に詳しく言えば積層板(プリント配線板)において耐熱性、耐水性、機械的強度および密着性などの諸特性に優れ、特に耐湿耐熱性の良好な電気絶縁材料を提供するエポキシ樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂積層板におけるワニスとしては、例えば難燃化されたFR-4グレードでは、ハロゲン原子で置換されたエポキシ樹脂を主原料成分とし、これに種々のエポキシ樹脂を混合したエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂用硬化剤とを配合して用いられている。

【0003】これまでハロゲン含有エポキシ樹脂としては、一般にビスフェノールA型液状エポキシ樹脂をベースとして、これにテトラブロモビスフェノールAを反応させる。所謂Low-BR型エポキシ樹脂と呼ばれるものが知られている。

【0004】Low-BR型エポキシ樹脂単独では、基材並びに銅箔への密着性は良好であるものの、耐熱性が劣るという問題が生じる。耐熱性を高める目的からLow-BR型エポキシ樹脂にノボラック型エポキシ樹脂等の多官能エポキシ樹脂を一部ブレンドして基材への密着性と耐熱性とのバランスをとる技術が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、近年、積層板の製造工程におけるICチップなどの表面実装への移行、並びに高密度化、多層化、薄層化の傾向が急速に進展し、これにより、硬化物の耐熱性並びに耐湿後の耐平坦性等の耐湿耐熱性の向上が求められており、前記したLow-BR型エポキシ樹脂に、ノボラック型エポキシ樹脂等の多官能エポキシ樹脂を一部ブレンドする方法においては耐湿耐熱性の向上に限界があった。

【0006】即ち、耐熱性を優先させて多官能エポキシ樹脂のブレンド比を上げると、樹脂が固く脆くなる点や基材への含浸性が悪くなることから、耐湿耐熱性に劣ったものしか得られず、また、前記多官能エポキシ樹脂のブレンド比を下げた場合には、耐熱性に劣り、やはり、耐湿耐熱性に劣るという課題を有していた。

【0007】本発明が解決しようとする課題は、硬化物の耐熱性、基材並びに銅箔との密着性、及び、基材への含浸性に優れ、その結果、積層板の耐湿耐熱性に著しく優れる積層板用エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、エポキシ樹脂成分としてビスフェノール型エポキシ樹脂若しくは変性樹脂(A)の数平均分子量と重量平均分子量とを調整することで、耐熱性、基材への含浸性およびガラス基材並びに銅箔との密着性の全てを兼備し、結果として耐湿耐熱性が向上することを見いだし本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、数平均分子量 (M_n) が500~1500で、且つ、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が2.5~4.5であるビスフェノール型エポキシ樹脂若しくはその変性樹脂(A)と、硬化剤(B)とを必須成分として用いることを特徴とする積層板用エポキシ樹脂組成物に関する。

【0010】本発明で用いるビスフェノール型エポキシ樹脂若しくはその変性樹脂(A)は、上記の通り、数平均分子量 (M_n) が500~1500で、且つ、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w

／Mn)が2.5～4.5である。本発明においては、分子量と分子量分布を調整することで基材への含浸性と密着性とを兼備させることを目的としている。即ち、比較的高分子化された成分によって2級の水酸基の濃度を高め、基材との密着性を向上させ、更に、低分子量成分を増やすことで含浸性を高めるものである。また、低分子量成分比が高まることによって基材への含浸性が高まる他、硬化時の架橋密度も高まるため硬化物の耐熱性も同時に向上する。

【0011】更に具体的には、数平均分子量(Mn)(以下、単に「Mn」と略記する)が500未満の場合には、密着性の効果が発現されず、一方、1500を超える場合には、低分子量成分を増やしたとしても、含浸性を改良できなくなる。これらのバランスが優れる点からなかでもMnで600～1100の範囲が好ましい。

【0012】また、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)(以下、単に「Mw/Mn」と略記する)は2.5～4.5であるが、Mw/Mnが2.5未満の場合は低分子量成分と高分子量成分とのバランスによる効果が達成されず、また、4.5を超える場合には高分子量成分が多く成りすぎて含浸性並びに耐熱性の改善効果が発現されなくなる。これらのバランスに依れる点からなかでも2.7～4.0の範囲が好ましい。

【0013】また、かかるMn、並びにMw/Mnの調整に当たっては、特に限定されないが、ビスフェノール型エポキシ樹脂のn=0成分(ビスフェノールのジグリシジルエーテル単位、以下「n=0成分」と略記する)の含有量が調整することが、耐熱性、機械特性の他、コスト等の実用性の面から好ましい。その場合、ワニスの基材含浸性、耐熱性の面からビスフェノールA型エポキシ樹脂のn=0成分の含有量が20～40%であることが好ましい。

【0014】本発明で用いるビスフェノール型エポキシ樹脂若しくはその変性樹脂(A)の具体例としては、特に限定はされないが、先ずビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、テトラプロピルビスフェノールA、テトラプロピルビスフェノールD、テトラプロピルビスフェノールAD(以下TBPPADと略す)等のビスフェノール類の少なくとも1種以上のビスフェノールを公知の方法により、エピクロヒドリンとの反応で得られるエポキシ樹脂、または、それらのエポキシ樹脂をさらにビスフェノール類若しくはハロゲン化ビスフェノール類で反応させて得られるエポキシ樹脂が挙げられる。これらのなかでも積層板用としてとくにハロゲン原子を含有するハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂が難燃効果の点から好ましく、具体的にはビスフェノール型エポキシ樹脂とテトラプロピルビスフェノールとを反応させて得られるLow-BF型エポキシ樹脂が好ましい。

【0015】一方、ビスフェノール型エポキシ樹脂の変性樹脂としては、上記のビスフェノール型エポキシ樹脂を、ノボラック樹脂で変性したものの、ノボラック型エポキシ樹脂とビスフェノールとを反応させて変性したもの、或いは、その他2官能型エポキシ樹脂若しくは3官能型・4官能型エポキシ樹脂とビスフェノールとを反応させたもの等が挙げられるが、特に耐熱性の点からビスフェノール型エポキシ樹脂と、ビスフェノール類と、ノボラック型・3官能型・4官能型エポキシ樹脂とを反応させたものが好ましい。

【0016】ビスフェノール型エポキシ樹脂の変性樹脂においても、積層板用途としてはやはりハロゲン原子を含有するハロゲン化エポキシ樹脂であることが難燃効果の点から好ましい。例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールおよびノボラック型エポキシ樹脂を反応させたエポキシ樹脂の場合には、それらの原料成分の何れか1成分がハロゲン化されているとよいが、なかでもビスフェノール型エポキシ樹脂及び又はビスフェノールがハロゲン化、特に臭素化されていることが好ましい。

【0017】また、上記したビスフェノール型エポキシ樹脂の変性樹脂は、全量変性されたエポキシ樹脂であっても構わないが、未変性のビスフェノール型エポキシ樹脂を多量に含有するものであってもよい。従って、変性樹脂(A)のMn、並びにMw/Mnの調整においても、ビスフェノール型エポキシ樹脂のn=0成分(ビスフェノールのジグリシジルエーテル単位、以下「n=0成分」と略記する)の含有量が容易に調整することができる。

【0018】上記したビスフェノール型エポキシ樹脂若しくは変性樹脂(A)のエポキシ当量は特に限定されるものではないが、300～1000の範囲であることが密着性並びに含浸性の点からこのましく、特にそのバランスが著しく良好となる点から350～500の範囲であることが好ましい。

【0019】また、ビスフェノール型エポキシ樹脂若しくは変性樹脂(A)としてハロゲン原子を含有するハロゲン化エポキシ樹脂を用いる場合には、ハロゲン含有率10～30重量%の割合であることが難燃効果の点から好ましい。

【0020】また、本発明においてはビスフェノール型エポキシ樹脂若しくは変性樹脂(A)に、本発明の効果を損なわない範囲で他のエポキシ樹脂を併用してよい。

【0021】併用可能なエポキシ樹脂としては、分子中にエポキシ基を2個以上有する多官能型のエポキシ樹脂であればよく、特に限定される特ではないが、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールヘキサフルオロアセトングリシジルエーテル、ビスβ-トリフルオロメチルグリシジルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールA型エポキシ樹脂、レゾルシノー

ルジグリシジルエーテル、1-6ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル等の2官能型エポキシ樹脂、1,6-ジグリシジルオキシナフタレン型エポキシ樹脂、1-(2,7-ジグリシジルオキシナフチル)-1-(2-グリシジルオキシナフチル)メタン、1,1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシナフチル)メタン、1-ビス(2,7-ジグリシジルオキシナフチル)-1-フェニルメタン等のナフタレン系エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールADノボラック型エポキシ樹脂、異素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、異素化ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、シクロヘキセンオキサイド基を有するエポキシ樹脂、トリシクロセオキサイド基を有するエポキシ樹脂、シクロペンテンオキサイド基を有するエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンのエポキシ化物等の環式脂肪族エポキシ樹脂、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジルp-オキシ安息香酸、ダイマー酸グリシジルエステル、トリグリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジルp-アミノフェノール、テトラグリシジlm-キシレンジアミン等のグリシジリアルミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、トリグリシジリアルミンソート等の複素環式エポキシ樹脂、フロログリシニールトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシビフェニルトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシフェニルメタトリグリシジルエーテル、グリセントリグリシジルエーテル、2-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-2-[4-[1,1-ビス[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]エチル]フェニル]プロパン、1,3-ビス[4-[1-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]エチル]フェニル]プロパン、1,3-ビス[4-[1-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]エチル]フェニル]プロパン等の3官能型エポキシ樹脂、テトラヒドロキシフェニルエタンテトラグリシジルエーテル、テトラグリシジベンゾフェノン、ビスレゾルシンテトラグリシジルエーテル、テトラグリシジキシビフェニル等の4官能型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらのなかでも特に耐熱性の向上効果が悪く、優れた点からノボラック型エポキシ樹脂、3官能型エポキシ樹脂及び4官能型エポキシ樹脂が好ましい。

【0022】上記の併用可能なエポキシ樹脂はそれぞれ単独で、或いは2種以上の混合物として、或いはそれらを反応させたもの、例えば上記エポキシ樹脂をビスフェノール類を介して反応させたものを用いても構わない。

は勿論のことである。

【0023】また、これらの併用可能なエポキシ樹脂の使用量は、特に制限されるものではないが、基材への含浸性を損なうことなく、耐熱性の向上効果が大きくなる点から、組成物中の全エポキシ樹脂成分中5〜30重量%であることが好ましい。或いは、組成物中のエポキシ樹脂成分全体のMn、Mw/Mnの範囲が、Mnが500〜1500で、且つ、Mw/Mnが2.5〜4.5となる範囲であることが更に本発明の効果に顕著なものとなり好ましい。

【0024】次に、本発明で用いる硬化剤(B)としては、公知慣用の化合物がすべて使用できるが、そのうちで代表的なものとしては、アミン系硬化剤としてジアンジアミド、イミダゾール、BF₃-アミン錯体、グアニジン誘導体等の潜在性硬化剤、アミノフェノール、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスホンなどの芳香族アミン類、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ポリアミド樹脂、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物系硬化剤等が挙げられる。

【0025】これらのなかでもワニスの安定性(潜在性硬化)に優れた点からアミン系硬化剤、特にジアンジアミドが好ましい。また、これらの硬化剤は単独でも2種以上の併用でもよい。さらに目的に応じ、アミン系硬化剤に前記したその他の硬化剤を併用してもよい。

【0026】硬化促進剤としては公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば、ベンジルメチルホルムアミン等の第3級アミン、イミダゾール、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられ、これらは単独のみならず2種以上の併用も可能である。

【0027】本発明のエポキシ樹脂組成物においては、更に溶剤を併用してもよく、特に限定されることなく、必要に応じて種々のものが使用出来る。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、エチレンジクロールモノメチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、メタノール、エタノールなどが挙げられ、これらの溶剤は、適宜に2種または、それ以上の混合溶剤として使用することも可能である。溶剤の使用量としては、特に制限されないが、基材への含浸性の点から不揮発分が3〜6重量%、なかでも4〜6重量%であることが好ましい。

【0028】本発明のエポキシ樹脂組成物には、さらに必要に応じて種々の添加剤、難燃剤、充填剤等を適宜配合することが出来る。

【0029】本発明のエポキシ樹脂組成物は、積層板用特にプリント配線板用として極めて有用である。

【0030】本発明のエポキシ樹脂組成物から積層板を

製造する方法としては、特に制限されなく、公知慣用の方法によって製造することができるが、例えばガラスクロス等の基板に本発明のエポキシ樹脂組成物を樹脂量30～70重量%となる割合で含浸してアブリゲツとし、次いでこのアブリゲツの1～10枚を加熱プレスして得る方法が挙げられる。

【0031】

【実施例】次に本発明を参考例、実施例および比較例により具体的に説明する。尚、例中において「部」および「%」は特に断りのない限りすべて重量基準である。

【0032】参考例1

エポキシ当量が187のビスフェノールA型エポキシ樹脂46部にテトラブロモビスフェノールAの34部を加えて120℃に加熱、攪拌し、さらに2-メチルイミダゾールの0.01部を添加して150℃で4時間反応させて、エポキシ当量が187のビスフェノールA型エポキシ樹脂を20部を添加し、エポキシ当量440、臭素含有量20%でMnが850、Mw/Mnが3.3のエポキシ樹脂を得た。またこの樹脂中のビスフェノールA型エポキシ樹脂のn=0成分は、2.4%であった。以下、この樹脂を(A-1)と略記する。

【0033】参考例2

エポキシ当量が187のビスフェノールA型エポキシ樹脂36部とエポキシ当量が400のテトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂7部にテトラブロモビスフェノールAの32部を加えて120℃に加熱、攪拌し、さらに2-メチルイミダゾールの0.01部を添加して150℃で4時間反応させた後、エポキシ当量が187のビスフェノールA型エポキシ樹脂を25部を添加し、エポキシ当量440、臭素含有量22%でMnが930、Mw/Mnが3.6のエポキシ樹脂を得た。またこの樹脂中のビスフェノールA型エポキシ樹脂のn=0成分は、2.6%であった。以下、この樹脂を(A-2)と略記する。

【0034】参考例3

エポキシ当量が187のビスフェノールA型エポキシ樹脂50部とエポキシ当量が210で、平均官能基数が4のビスフェノールAエポキシ樹脂20部にテトラブロモビスフェノールAの3部を加えて120℃に加熱、攪拌し、さらに2-メチルイミダゾールの0.01部を添加して150℃で4時間反応させて、エポキシ当量400、臭素含有量18%でMnが830、Mw/Mnが3.1のエポキシ樹脂を得た。またこの樹脂中のビスフェノールA型エポキシ樹脂のn=0成分は、2.2%であった。以下、この樹脂を(A-3)と略記する。

【0035】参考例4

エポキシ当量が187のビスフェノールA型エポキシ樹脂46部にテトラブロモビスフェノールAの34部を加えて120℃に加熱、攪拌し、さらに2-メチルイミダ

ゾールの0.01部を添加して150℃で4時間反応させた後、エポキシ当量が187のビスフェノールA型エポキシ樹脂を20部、エポキシ当量200のテトラフェニロールエタンのテトラグリシジルエーテル型エポキシ樹脂10部を添加し、エポキシ当量400、臭素含有量18%でMnが840、Mw/Mnが3.1のエポキシ樹脂を得た。またこの樹脂中のビスフェノールA型エポキシ樹脂のn=0成分は、2.2%であった。以下、この樹脂を(A-4)と略記する。

【0036】参考例5

エポキシ当量が187のビスフェノールA型エポキシ樹脂66部にテトラブロモビスフェノールAの34部を加えて120℃に加熱、攪拌し、さらに2-メチルイミダゾールの0.01部を添加して150℃で4時間反応させて、エポキシ当量が187のビスフェノールA型エポキシ樹脂を20部を添加し、エポキシ当量440、臭素含有量20%でMnが900、Mw/Mnが2.3のエポキシ樹脂を得た。また、この樹脂中のビスフェノールA型エポキシ樹脂のn=0成分は、18%であった。以下、この樹脂を(B-1)と略記する。

【0037】参考例6

エポキシ当量が187のビスフェノールA型エポキシ樹脂56部にテトラブロモビスフェノールAの34部を加えて120℃に加熱、攪拌し、さらに2-メチルイミダゾールの0.01部を添加して150℃で4時間反応させた後、エポキシ当量が213で軟化点75℃のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂10部を添加し、エポキシ当量450、臭素含有量20%でMnが930、Mw/Mnが2.3のエポキシ樹脂を得た。また、この樹脂中のビスフェノールA型エポキシ樹脂のn=0成分は、17%であった。以下、この樹脂を(B-2)と略記する。

【0038】尚、上記参考例1～6で得られた各樹脂の数平均分子量Mn、重量平均分子量Mw、Mw/Mn、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のn=0(ビスフェノールAのジグリシジルエーテル単体)成分量は、GPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ)にて測定したものである。GPCは、東ソ社製HLC-8020型を使用し、カラムは、TSK gel G4000HXL・G3000HXL・G2000HXL・G2000HXLの4本を使用したもので測定した。ビスフェノールA型エポキシ樹脂のn=0成分量はGPC測定結果より、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(単体)のピークエリア%で規定した。

【0039】実施例1～4および比較例1～2

参考例1～6で得られたそれぞれの樹脂(A-1)～(A-3)、および、(B-1)～(B-2)を各別にメチルエチルケトンで溶解させ(比較例2としては(B-2)と所定量の型樹脂とをメチルエチルケトンに溶解)、次いで予めメチルセロソルブに溶解さ

せておいた硬化剤ジシアンジアミドと硬化促進剤2エチルイメチルイミダゾールを加えて、不揮発分(NV)が5%なる混合溶液を調製した。この際の硬化剤の量としては多官能エポキシ樹脂中のエポキシ基に対して0.5当量となるような割合にし、また、硬化促進剤量はプリプレグのゲルタイムが170℃で120秒になる割合にした。

【0040】しかるのち、それぞれの混合溶液を用い、基材であるガラスクロスWE-18K-104-BZ2〔日東紡(株)製〕に含浸させ、160℃3分乾燥させて樹脂分40%のプリプレグを製作した。

【0041】次いで、得られたプリプレグを9枚重ね合わせ、圧力40kg/cm²、加熱温度170℃、加熱時間120分の条件で硬化させて積層板を製作した。

【0042】得られた各々の積層板について、曲げ強度、耐熱性(Tg)、吸水率、耐ハンダ性の各物性を試験した。その結果を第1表および第2表に示す。尚、各試験は以下の方法に従った。

〔曲げ強度〕〔ビール強度(引きはがし強さ)〕〔吸水

率〕

JIS C-6481に準拠して測定した。

〔層間剥離強度〕積層板のガラスクロス1枚ぶんを引きはがし、後はビール強度と同様にしてガラス基材間の密着性を測定した。

〔ガラス転移温度(Tg)〕動的粘弾性測定装置(DMA法)により測定を行った。

【0043】〔耐湿耐熱性〕120℃の加圧熱水中で2時間、4時間および6時間処理した試験片を260℃の溶融ハンダ上に浮かせ、その試験片の外観を目視判定により評価した。

【0044】◎ …全く異常なし。

○ …試料1個あたりミーズリング10個未満。

△ …試料1個あたりミーズリング10個以上あるか、または直径2mm以下の割れ発生。

【0045】× …直径2mmより大きい割れ発生。

【0046】

〔表1〕

第 1 表

	実 施 例		比較例
	1	2	1
エポキシ樹脂(A-1) (部)	100	—	—
(A-2) (部)	—	100	—
(B-1) (部)	—	—	100
ジシアンジアミド (部)	2.4	2.4	2.4
曲げ強度(常温) (kg/cm ²)	55	53	50
層間剥離強度 (kg/cm)	2.7	2.7	2.6
ビール強度 (kg/cm)	2.4	2.4	2.3
ガラス転移温度 (℃)	145	148	137
吸水率 (%)	0.07	0.07	0.07
耐湿耐熱性 2hr処理	◎	◎	△
4hr処理	◎	◎	×
6hr処理	◎	◎	×

【0047】

〔表2〕

第 2 表

	実 施 例		比較例
	3	4	2
エポキシ樹脂(A-3) (部)	100	—	—
(A-4) (μ)	—	100	—
(B-2) (μ)	—	—	100
ジシアンジアミド (μ)	2.6	2.6	2.3
曲げ強度【常温】 (kg/cm ²)	55	53	52
層間剥離強度 (kg/cm)	2.6	2.6	2.5
ピール強度 (kg/cm)	2.5	2.3	2.3
ガラス転移温度 (℃)	152	160	143
吸水率 (%)	0.05	0.07	0.06
耐湿耐熱性 2hr処理	◎	◎	○
4hr処理	◎	◎	△
6hr処理	◎	◎	×

【0048】

【発明の効果】本発明によれば、硬化物の耐熱性、基材並びに銅箔との密着性、及び、基材への含浸性の全てに

優れ、その結果、積層板の耐湿耐熱性に著しく優れる積層板用エポキシ樹脂組成物を提供できる。

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]About an epoxy resin composition, in a laminate sheet (printed wired board), this invention is excellent in various characteristics, such as heat resistance, a water resisting property, a mechanical strength, and adhesion, if it says in more detail, and it relates to the epoxy resin composition which provides the good electrical insulation material of especially moisture-proof heat resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art]As a varnish in an epoxy resin laminated sheet, in FR-4 grades by which flameproofing was carried out, for example, the epoxy resin replaced with the halogen atom is used as the main raw material component, and the epoxy resin which mixed various epoxy resins, and the hardening agent for epoxy resins are blended with this, and it is used for it.

[0003]The thing which makes tetrabromobisphenol A react to this by using bisphenol A type liquid epoxy resin as a base generally as a containing halogen epoxy resin until now and which is called what is called a Low-Br type epoxy resin is known.

[0004]What [has the adhesion good in a Low-Br type epoxy resin independent to a substrate and copper foil], Since the problem that heat resistance is inferior arises, the art of blending some polyfunctional epoxy resins, such as novolak type epoxy resin, from the purpose of improving heat resistance, to a Low-Br type epoxy resin, and balancing the adhesion to a substrate and heat resistance is known.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, the tendency of the shift to surface mounts, such as an IC chip in the manufacturing process of a laminate sheet, and densification, multilayering, and thin-matter-izing progresses quickly, and in recent years by this, The improvement in moisture-proof heat resistance of the heat resistance of a hardened material, moisture-proof backward solder-proof nature, etc. is called for, and the above mentioned Low-Br type epoxy resin had a limit at the improvement in moisture-proof heat resistance in the method of blending some polyfunctional epoxy resins, such as novolak type epoxy resin.

[0006]Namely, if priority is given to heat resistance and the blend ratio of a polyfunctional epoxy resin is raised, Since the impregnating ability to the point and substrate with which resin becomes weak firmly worsened, when only the thing inferior to moisture-proof heat resistance was obtained and the blend ratio of said polyfunctional epoxy resin was lowered, it was inferior to heat resistance and had too the technical problem were inferior to moisture-proof heat resistance.

[0007]There is the issue which this invention tends to solve in providing the epoxy resin composition for laminate sheets which is excellent in the heat resistance of a hardened material, a substrate, adhesion with copper foil, and the impregnating ability to a substrate, and is remarkably excellent in the moisture-proof heat resistance of a laminate

sheet as a result.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention persons are adjusting a number average molecular weight and weight average molecular weight of bisphenol type epoxy resin or modified resin (A) as an epoxy resin composition, as a result of inquiring wholeheartedly that an aforementioned problem should be solved, It has all the adhesion with heat resistance, impregnating ability to a substrate, a glass base material, and copper foil, finds out that moisture-proof heat resistance improves as a result, and came to complete this invention.

[0009] that is, number average molecular weights (Mn) being 500-1500, and this invention, A ratio (Mw/Mn) of weight average molecular weight (Mw) and a number average molecular weight (Mn) is related with bisphenol type epoxy resin which is 2.5-4.5 or its modified resin (A), and an epoxy resin composition for laminate sheets using a hardening agent (B) as an essential ingredient.

[0010] As above-mentioned, number average molecular weights (Mn) are 500-1500, and ratios (Mw/Mn) of weight average molecular weight (Mw) and a number average molecular weight (Mn) of bisphenol type epoxy resin used by this invention or its modified resin (A) are 2.5-4.5. It aims at making impregnating ability and adhesion to a substrate have by adjusting a molecular weight and molecular weight distribution in this invention. That is, an ingredient polymers-ized comparatively raises concentration of a hydroxyl group of the 2nd class, adhesion with a substrate is raised and impregnating ability is further improved by increasing a low molecular weight constituent. When a low molecular weight constituent ratio increases, impregnating ability to a substrate increases, and also since crosslinking density at the time of hardening also increases, the heat resistance of a hardened material improves simultaneously.

[0011] When it is less than [(is only hereafter written as "Mn")] 500, an effect of adhesion is not specifically revealed, but in exceeding 1500 on the other hand, even if it increases a low molecule component amount, it becomes impossible to improve impregnating ability. [a number average molecular weight (Mn) and] The range of 600-1100 is preferred from Mn also in a point that these balance is excellent to inside.

[0012] Although ratios (Mw/Mn) (it is only hereafter written as "Mw/Mn") of weight average molecular weight (Mw) and a number average molecular weight (Mn) are 2.5-4.5, When an effect by balance of a low molecular weight constituent and the amount ingredient of polymers is not attained when Mw/Mn is less than 2.5, and exceeding 4.5, many amount ingredients of polymers change too much, and impregnating ability and a heat-resistant improvement effect are no longer revealed. The range of 2.7-4.0 is preferred also in a point of excelling in these balance to inside.

[0013] In adjustment of this Mn and Mw/Mn, Although not limited in particular, it is preferred from a field of practicality, such as cost besides heat resistance and a mechanical characteristic, to adjust by content of n=0 ingredient (it outlines a diglycidyl ether simple substance of a bisphenol and the following "n=0 ingredient") of bisphenol type epoxy resin. In that case, it is preferred that content of n=0 ingredient of the substrate impregnating ability of a varnish and a heat-resistant field to a bisphenol A type epoxy resin is 20 to 40%.

[0014] As an example of bisphenol type epoxy resin used by this invention, or its modified resin (A), Although limitation in particular is not carried out, first as bisphenol

type epoxy resin, For example, bisphenol A, the bisphenol F, bisphenol A D, At least one or more kinds of bisphenols of bisphenols, such as tetrabromobisphenol A, the tetrabromo bisphenol F, and tetrabromobisphenol A D (it omits the following TBBPAD), by a publicly known method. An epoxy resin obtained at a reaction with epichlorohydrin or an epoxy resin produced by making those epoxy resins react with bisphenols or halogenated bisphenols further is mentioned. A halogenated bisphenol type epoxy resin which contains a halogen atom especially as an object for laminate sheets also in these is preferred from a point of a fire-resistant effect, A Low-Br type epoxy resin produced by making bisphenol type epoxy resin and a tetrabromo bisphenol specifically react is preferred.

[0015]On the other hand, as modified resin of bisphenol type epoxy resin, what denaturalized the above-mentioned bisphenol type epoxy resin with novolak resin, and a thing which made novolak type epoxy resin and a bisphenol react, and denaturalized -- or, In addition, although a thing etc. to which 2 organic-functions type epoxy resin or 3 organic-functions type and 4 organic-functions type epoxy resin, and a bisphenol were made to react are mentioned, A thing to which bisphenol type epoxy resin, bisphenols, and a novolac type, 3 organic-functions type and 4 organic-functions type epoxy resin were made to react from a heat-resistant point especially is preferred.

[0016]Also in modified resin of bisphenol type epoxy resin, it is preferred from a point of a fire-resistant effect that it is a halogenation epoxy resin which contains a halogen atom too as a laminate sheet use. For example, in the case of an epoxy resin to which bisphenol type epoxy resin, a bisphenol, and novolak type epoxy resin were made to react. Although any one ingredient of those raw material components should just be halogenated, it is preferred that bisphenol type epoxy resin and/or a bisphenol are halogenated especially brominated especially.

[0017]Although modified resin of the above-mentioned bisphenol type epoxy resin may be an epoxy resin by which whole-quantity denaturation was carried out, it may contain undenaturalized bisphenol type epoxy resin so much. Therefore, also in adjustment of Mn of modified resin (A), and Mw/Mn, it can adjust easily by content of n= 0 ingredient (it outlines a diglycidyl ether simple substance of a bisphenol, and the following "n= 0 ingredient") of bisphenol type epoxy resin.

[0018]Although a weight per epoxy equivalent in particular of the above-mentioned bisphenol type epoxy resin or modified resin (A) is not limited, it is the range of 300-1000 -- from a point of adhesion and impregnating ability -- this -- better -- it is preferred that it is the range of 350-500 from ** and a point that especially that balance becomes it is remarkable and good.

[0019]When using a halogenation epoxy resin containing a halogen atom as bisphenol type epoxy resin or modified resin (A), it is preferred from a point of a fire-resistant effect that it is a rate of 10 to 30 % of the weight of halogen content.

[0020]Other epoxy resins may be used together in the range which does not spoil an effect of this invention to bisphenol type epoxy resin or modified resin (A) in this invention.

[0021]As an epoxy resin which can be used together, what is necessary is just an epoxy resin of a polyfunctional mold which has two or more epoxy groups in a molecule, Although it is not a thing limited especially, for example A biphenol type epoxy resin, Bisphenol hexafluoroacetone diglycidyl ether, bis-beta-trifluoromethyl diglycidyl

bisphenol A, A tetramethyl bisphenol A type epoxy resin, resorcinol diglycidyl ether, 2 organic-functions type epoxy resins, such as diglycidyl ether of 1-6 dihydroxynaphthalene, A 1,6-diglycidyl oxynaphthalene type epoxy resin, 1-(2,7-diglycidyl oxynaphthyl)-1-(2-glycidylloxy naphthyl) methane, Naphthalene system epoxy resins, such as 1,1-bis(2,7-diglycidyl oxynaphthyl)methane and 1,1-bis(2,7-diglycidyl oxynaphthyl)-1-phenyl-methane, Phenol novolak type epoxy resin, polyglycidyl ether of o-cresol-form aldehyde novolac, bisphenol A novolak type epoxy resin, bisphenol A D novolak resin, bromination phenol novolak type epoxy resin, Novolak type epoxy resin, such as bromination bisphenol A novolak type epoxy resin, An epoxy resin which has a cyclohexene oxide group, an epoxy resin which has a tricyclo decene oxide group, Cyclic aliphatic series epoxy resins, such as an epoxy resin which has a cyclopentene oxide group, and an epoxidation thing of a dicyclopentadiene, Phthalic acid diglycidyl ester, tetrahydrotal acid diglycidyl ester, Diglycidyl hexahydrophthalate, diglycidyl p-oxybenzoic acid, Glycidyl ester typed epoxy resin, such as dimer acid glycidyl ester and triglycidyl ester, Tetraglycidyl ether aminodiphenylmethane, triglycidyl p-aminophenol, Glycidyl amine type epoxy resin, such as tetraglycidyl ether m-xylylene diamine, Heterocyclic epoxy resins, such as a hydantoin type epoxy resin and triglycidyl isocyanurate, Fluoroglycinol triglycidyl ether, trihydroxy biphenyl triglycidyl ether, trihydroxy phenylmethane triglycidyl ether, glycerol triglycidyl ether, 2-[4-(2,3-epoxy propoxy) phenyl]-2-[4-[1,1-screw [4-(2,3-epoxy propoxy) phenyl] ethyl] phenyl] propane, 3 organic-functions type epoxy resins, such as 1,3-screw [4-[1-[4-(2,3-epoxy propoxy) phenyl]-1-[4-[1-[4-(2,3-epoxy propoxy) phenyl]-1-methylethyl] phenyl] ethyl] phenoxyl]-2-propanol, 4 organic-functions type epoxy resins, such as tetrahydroxyphenyl ethane tetraglycidyl ether, tetraglycidyl ether benzophenone, screw resorcinol tetraglycidyl ether, and tetra glycidoxo biphenyl, etc. are mentioned. A point that a heat-resistant improved effect is remarkably excellent especially also in these to novolak type epoxy resin, 3 organic-functions type epoxy resin, and 4 organic-functions type epoxy resin are preferred.

[0022]Of course, a thing to which an epoxy resin in which the above-mentioned concomitant use is possible is independent, respectively, or they were made to react as two or more sorts of mixtures, for example, a thing to which the above-mentioned epoxy resin was made to react via bisphenols, may be used.

[0023]Although the amount in particular of epoxy resin used in which these concomitant use is possible is not restricted, it is preferred that it is 5 to 30 % of the weight among a whole-epoxy-resins ingredient in [a point that a heat-resistant improved effect becomes large to] a constituent, without spoiling impregnating ability to a substrate. Or it becomes what has a still more remarkable effect of this invention that Mn is 500-1500 and it is a range from which Mw/Mn is set to 2.5-4.5, and the range of Mn of the whole epoxy resin composition in a constituent and Mw/Mn is preferred.

[0024]Next, although each compound of publicly known common use can use it as a hardening agent (B) used by this invention, before long -- also coming out -- as a typical thing -- as an amine system hardening agent -- dicyandiamide, Imidazole and BF₃ Latent curing agents, such as - amine complex and a guanidine derivative, An aminophenol, a meta-phenylenediamine, diaminodiphenylmethane, Aromatic amine, such as diaminodiphenyl sulfone, phenol novolak resin, Acid anhydride system hardening agents, such as cresol novolak resin, bisphenol A novolak resin, polyamide resin, a maleic

anhydride, phthalic anhydride, anhydrous hexahydrophthalic acid, and pyromellitic dianhydride, etc. are mentioned.

[0025]An amine system hardening agent from a point of excelling in the stability (latency hardening) of a varnish also in these, especially dicyandiamide are preferred. These hardening agents may be independent or two or more sorts of concomitant use may be sufficient as them. Furthermore according to the purpose, other hardening agents described above to an amine system hardening agent may be used together.

[0026]Although each thing of publicly known common use can use it as a hardening accelerator, for example, tertiary amine, such as benzyldimethylamine, imidazole, organic acid metal salt, Lewis acid, amine complex salt, etc. are mentioned, and not only independent but two or more sorts of concomitant use are possible for these.

[0027]In an epoxy resin composition of this invention, various things can be used if needed, without using a solvent together further and being limited especially. For example, acetone, methyl ethyl ketone, toluene, xylene, methyl isobutyl ketone, Ethyl acetate, ethylene glycol monomethyl ether, N,N-dimethylformamide, methanol, ethanol, etc. are mentioned, and these solvents can also be suitably used as a partially aromatic solvent two sorts or beyond it. Especially as amount of solvent used, although not restricted, it is preferred that it is 40 to 60 % of the weight especially 35 to 65% of the weight at a point of impregnating ability to a substrate to a nonvolatile matter.

[0028]Various additive agents, fire retardant, a bulking agent, etc. can be further blended with an epoxy resin composition of this invention suitably if needed.

[0029]An epoxy resin composition of this invention is very useful as an object for laminate sheets, especially an object for printed wired boards.

[0030]Although it is not restricted and can manufacture by a method of publicly known common use especially as a method of manufacturing a laminate sheet from an epoxy resin composition of this invention, For example, substrates, such as glass fabrics, are impregnated at a rate used as 30 to 70 % of the weight of resin amounts, an epoxy resin composition of this invention is made them with prepreg, and a method of subsequently obtaining them by carrying out hot press of the 1-10 sheets of this prepreg is mentioned.

[0031]

[Example]Next, a reference example, an example, and a comparative example explain this invention concretely. Unless a notice has a "part" and "%" especially in an example, it is a weight reference altogether.

[0032]A 1 weight per epoxy equivalent reference example adds 34 copies of tetrabromobisphenol A to 46 copies of bisphenol A type epoxy resins of 187, and heats at 120 **, After having stirred, adding 0.01 copy of 2-methylimidazole further and making it react at 150 ** for 4 hours, The weight per epoxy equivalent added 20 copies for the bisphenol A type epoxy resin of 187, and, in Mn, 850 and Mw/Mn obtained the epoxy resin of 3.3 with the weight per epoxy equivalent 440 and 20% of bromine content. n= 0 ingredient of the bisphenol A type epoxy resin in this resin was 24%. Hereafter, this resin is written as (A-1).

[0033]36 copies of bisphenol A type epoxy resins and the weight per epoxy equivalent of 187 add 32 copies of tetrabromobisphenol A to seven copies of tetrabromobisphenol A type epoxy resins of 400, and a 2 weight per epoxy equivalent reference example heats at 120 **, After having stirred, adding 0.01 copy of 2-methylimidazole further and making it react at 150 ** for 4 hours, The weight per epoxy equivalent added 25 copies for the

bisphenol A type epoxy resin of 187, and, in Mn, 930 and Mw/Mn obtained the epoxy resin of 3.6 with the weight per epoxy equivalent 440 and 22% of bromine content. n= 0 ingredient of the bisphenol A type epoxy resin in this resin was 26%. Hereafter, this resin is written as (A-2).

[0034]In a 3 weight per epoxy equivalent reference example, 50 copies of bisphenol A type epoxy resins and the weight per epoxy equivalent of 187 by 210. An average functional group number adds 30 copies of tetrabromobisphenol A to 20 copies of bisphenol A novolak type epoxy resin of 4, and heats at 120 **, Stirred, and added 0.01 copy of 2-methylimidazole further, it was made to react at 150 ** for 4 hours, and, in Mn, 830 and Mw/Mn obtained the epoxy resin of 3.1 with the weight per epoxy equivalent 400 and 18% of bromine content. n= 0 ingredient of the bisphenol A type epoxy resin in this resin was 22%. Hereafter, this resin is written as (A-3).

[0035]A 4 weight per epoxy equivalent reference example adds 34 copies of tetrabromobisphenol A to 46 copies of bisphenol A type epoxy resins of 187, and heats at 120 **, After having stirred, adding 0.01 copy of 2-methylimidazole further and making it react at 150 ** for 4 hours, A weight per epoxy equivalent the bisphenol A type epoxy resin of 187 20 copies, Ten copies of tetraglycidyl ether type epoxy resins of tetra FENI roll ethane of the weight per epoxy equivalent 200 were added, and, in Mn, 840 and Mw/Mn obtained the epoxy resin of 3.1 with the weight per epoxy equivalent 400 and 18% of bromine content. n= 0 ingredient of the bisphenol A type epoxy resin in this resin was 22%. Hereafter, this resin is written as (A-4).

[0036]A 5 weight per epoxy equivalent reference example adds 34 copies of tetrabromobisphenol A to 66 copies of bisphenol A type epoxy resins of 187, and heats at 120 **, It stirred, and 0.01 copy of 2-methylimidazole was added further, it was made to react at 150 ** for 4 hours, the weight per epoxy equivalent added 20 copies for the bisphenol A type epoxy resin of 187, and, in Mn, 900 and Mw/Mn obtained the epoxy resin of 2.3 with the weight per epoxy equivalent 440 and 20% of bromine content. n= 0 ingredient of the bisphenol A type epoxy resin in this resin was 18%. Hereafter, this resin is written as (B-1).

[0037]A 6 weight per epoxy equivalent reference example adds 34 copies of tetrabromobisphenol A to 56 copies of bisphenol A type epoxy resins of 187, and heats at 120 **. After having stirred, adding 0.01 copy of 2-methylimidazole further and making it react at 150 ** for 4 hours, The weight per epoxy equivalent added ten copies of cresol novolak type epoxy resin of 75 ** of softening temperatures by 213, and, in Mn, 930 and Mw/Mn obtained the epoxy resin of 2.3 with the weight per epoxy equivalent 450 and 20% of bromine content. n= 0 ingredient of the bisphenol A type epoxy resin in this resin was 17%. Hereafter, this resin is written as (B-2).

[0038]Number average molecular weight Mn of each resin obtained by the above-mentioned reference examples 1-6, weight average molecular weight Mw, n= 0 (diglycidyl ether simple substance of bisphenol A) component amount of Mw/Mn and a bisphenol A type epoxy resin is measured in GPC (gel permeation chromatograph). GPC used the TOSOH CORP. make HLC-8020 type, and a column is what uses four of TSK gel G4000 HXL-G3000 HXL-G2000 HXL-G2000HXL, and was measured. Peak area % of diglycidyl ether (simple substance) of bisphenol A prescribed n= 0 component amount of the bisphenol A type epoxy resin from the GPC measurement result.

[0039]Each resin (A-1) - obtained by Examples 1-4 and the one to comparative example

2 reference examples 1-6 (A-3), And - (B-1) (B-2) is dissolved according to each by methyl ethyl ketone (as the comparative example 2, (B-2) and novolak type epoxy resin of the specified quantity are dissolved in methyl ethyl ketone), Subsequently, the hardening agent dicyandiamide and hardening-accelerator 2 ethyl 4 methylimidazole which were beforehand dissolved in methyl cellosolve were added, and the nonvolatile matter (NV) prepared the mixed solution which becomes 55%. It was made a rate which will be 0.5 Eq to the epoxy group in a polyfunctional epoxy resin as a quantity of the hardening agent in this case, and the amount of hardening accelerators was made into the rate that the gel time of prepreg will be 120 seconds at 170 **.

[0040]Glass-fabrics WE-18K-104-BZ2 which is a substrate using after [appropriate] and each mixed solution The [Nittobo Co., Ltd. make] was made impregnated, 160 ** was dried for 3 minutes, and the prepreg of 40% of the pitch was produced.

[0041]Subsequently, piled up nine obtained prepregs, it was made to harden on pressure 40 kg/cm², the cooking temperature at 170 **, and the conditions for cooking time 120 minutes, and the laminate sheet was produced.

[0042]About each obtained laminate sheet, each physical properties of flexural strength, heat-resistant (Tg), water absorption, and solder-proof nature were examined. The result is shown in the 1st table and the 2nd table. Each examination followed the following methods.

[Flexural strength], [peel strength (peel strength)], [water absorption]

It measured based on JIS C-6481.

[Interlaminar-peeling intensity] Tearing off one glass-fabrics **** of the laminate sheet, the rest measured the adhesion between glass base materials like peel strength.

[Glass transition temperature (Tg)] It measured with the dynamic viscoelasticity measuring device (the DMA method).

[0043][Moisture-proof heat resistance] 2 hours, 4 hours, and the specimen that carried out 6 time processings were floated on 260 ** fused solder in 120 ** pressurized hot water, and the visual judgment estimated the appearance of the specimen.

[0044]O -- Completely with no abnormalities.

O -- Less than ten measlings per sample.

** -- Bulging generating with a be [it / ten or more measlings per sample], and a diameter of 2 mm or less.

[0045]x -- Larger bulging generating than 2 mm in diameter.

[0046]

[Table 1]

第 1 表

	実 施 例		比較例
	1	2	1
エポキシ樹脂(A-1) (部)	100	—	—
(A-2) (部)	—	100	—
(B-1) (部)	—	—	100
ジシアンジアミド (部)	2.4	2.4	2.4
曲げ強度〔常温〕 (kg/cm ²)	55	53	50
層間剥離強度 (kg/cm)	2.7	2.7	2.6
ピール強度 (kg/cm)	2.4	2.4	2.3
ガラス転移温度 (°C)	145	148	137
吸水率 (%)	0.07	0.07	0.07
耐湿耐熱性 2hr処理	◎	◎	△
4hr処理	◎	◎	×
6hr処理	◎	◎	×

[0047]

[Table 2]

第 2 表

	実 施 例		比較例
	3	4	2
エポキシ樹脂(A-3) (部)	100	—	—
(A-4) (部)	—	100	—
(B-2) (部)	—	—	100
ジシアンジアミド (部)	2.6	2.6	2.3
曲げ強度〔常温〕 (kg/cm ²)	55	53	52
層間剥離強度 (kg/cm)	2.6	2.6	2.5
ピール強度 (kg/cm)	2.5	2.3	2.3
ガラス転移温度 (°C)	152	160	143
吸水率 (%)	0.05	0.07	0.06
耐湿耐熱性 2hr処理	◎	◎	○
4hr処理	◎	◎	△
6hr処理	◎	◎	×

[0048]

[Effect of the Invention] According to this invention, the epoxy resin composition for laminate sheets which is excellent in the heat resistance of a hardened material, substrates, adhesion with copper foil, and all the impregnating ability to a substrate, and is remarkably excellent in the moisture-proof heat resistance of a laminate sheet as a result can be provided.